

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНА МЕТАЛУРГІЙНА АКАДЕМІЯ УКРАЇНИ

КАФЕДРА ТЕОРІЇ МЕТАЛУРГІЙНИХ ПРОЦЕСІВ та ХІМІЇ

Методичні вказівки до практичних занять
з дисципліни
ВЗАЄМОДІЯ ФАЗ У МЕТАЛУРГІЙНИХ СИСТЕМАХ

Спеціальність: · Металургія
Рівень освіти: Бакалавр (МЕ03)

Розробник: доц.

А.А. Надточій

Дніпро

Практичне заняття № 1 (2 години)

Тема: «Кількісні характеристики дисперсних систем»

1. Презентація «Harakteristiki_dispersni_sistemi.pdf»
2. Презентація «Primeri_zadach.pdf»
3. Презентація «Metodi_opredelenija_natjagenija.pdf»
4. Презентація «Primeri_zadach2.pdf»

Практичне заняття № 2 (4 години)

Тема: «Визначення кількісних характеристик процесів адсорбції газів, рідини на твердих та рідких адсорбентах»

1. Презентація «Характеристики_адсорбції.pdf»

Задача 1. Визначте величину адсорбції масляної кислоти при 298 К на межі поділу водний розчин-повітря з концентрацією кислоти 0,15 кмоль/м³ за експериментальними даними, наведеними у таблиці

$C, \text{ кмоль/м}^3$	0,000	0,021	0,050	0,104	0,246	0,489
$\sigma \cdot 10^3, \text{ Дж/м}^2$	0,074	0,069	0,064	0,060	0,051	0,044

Розв'язання. Величину адсорбції масляної кислоти визначимо за рівнянням

Гіббса $\Gamma = -\frac{C}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dC}$, де C – концентрація розчину, кмоль/м³;

R – універсальна газова стала, дорівнює 8,31 Дж/моль·К; T – температура, К;

$-\frac{d\sigma}{dC}$ – поверхнева активність, Дж·м/кмоль.

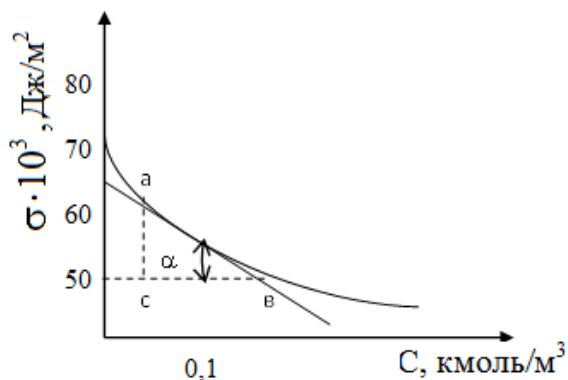


Рис. 1 – Залежність поверхневого натягу розчину від концентрації

Знайдемо поверхневу активність кислоти ($-\frac{d\sigma}{dC}$) графічним методом, для цього за експериментальними даними будемо графік залежності поверхневого натягу розчину кислоти від її концентрації, $\sigma = f(C)$. До отриманої кривої через точку, яка відповідає заданій концентрації (0,15 кмоль/м³), проводимо дотичну. Поверхнева активність кислоти буде дорівнювати тангенсу кута нахилу цієї дотичної

$$-\frac{d\sigma}{dC} = \operatorname{tg}\alpha = \frac{ac}{bc} = \frac{0,062 - 0,05}{0,25 - 0,05} = 6 \cdot 10^{-2} \text{ Дж·м/кмоль.}$$

Підставимо числові значення в рівняння і отримаємо величину адсорбції.

$$\Gamma = \frac{0,15}{8,31 \cdot 298} \cdot 6 \cdot 10^{-2} = 3,6 \cdot 10^{-6} \text{ моль/м}^2.$$

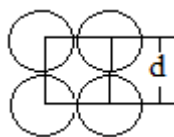
Задача 2. Який об'єм аміаку адсорбується на поверхні 45 г активованого вугілля при 273 К і $1,013 \cdot 10^5$ Па, якщо при цьому уся поверхня вугілля повністю покривається NH_3 . Поверхня 1 г активованого вугілля дорівнює 1000 м^2 . Діаметр молекули NH_3 дорівнює $3 \cdot 10^{-10}$ м. Молекули газу торкаються одна одної в площині так, що центри чотирьох сусідніх сфер розташовуються в кутах квадрата.

Розв'язання. Об'єм адсорбованого газу розрахуємо за формулою

$$V_m = \frac{S_{\text{num.}} \cdot m \cdot 22,4}{N_A \cdot S_0},$$

де $S_{\text{num.}}$ – питома поверхня твердого адсорбенту, $\text{м}^2/\text{г}$; m – маса адсорбенту, г; 22,4 л – об'єм 1 моль газу за нормальних умов; N_A – число Авогадро, дорівнює $6,02 \cdot 10^{23}$ молекул/моль; S_0 – площа адсорбента, яку покриває 1 молекула адсорбованої речовини, м^2 .

Визначимо площу, яку покриває 1 молекула. Оскільки молекули газу торкаються одна одної в площині так, що центри чотирьох сусідніх сфер розташовуються в кутах квадрата, то площу молекули можна прийняти рівною площі квадрата (див. рисунок).



$$S_0 = d^2 = (3 \cdot 10^{-10})^2 = 9 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2.$$

$$\text{Об'єм адсорбованого газу } V_m = \frac{1000 \cdot 45 \cdot 22,4}{6,02 \cdot 10^{23} \cdot 9 \cdot 10^{-20}} = 18,6 \text{ л.}$$

Таким чином, для повного покриття поверхні вугілля потрібно 18,6 л аміаку.

Задача 3. Використовуючи рівняння ізотерми адсорбції теорії BET, розрахуйте об'єм аргону, який адсорбується 1г платинового каталізатора при 100 К і 120 Па. Тиск насиченої пари аргону 380 Па. Об'єм аргону, що покриває поверхню каталізатора суцільним моношаром, дорівнює $0,2 \text{ см}^3/\text{г}$, а константа адсорбційної рівноваги дорівнює 191.

Розв'язання. Об'єм адсорбованого аргону розрахуємо за рівнянням

$$V = V_m \frac{K \frac{P}{P_s}}{\left(1 - \frac{P}{P_s}\right) \left(1 + K \frac{P}{P_s} - \frac{P}{P_s}\right)},$$

Підставимо у рівняння числові значення

$$V = 0,2 \frac{191 \cdot \frac{120}{380}}{\left(1 - \frac{120}{380}\right) \left(1 + 191 \cdot \frac{120}{380} - \frac{120}{380}\right)} = 0,289 \text{ см}^3/\text{г}.$$

Таким чином, при 100 К та 120 Па 1 г платиного каталізатора адсорбує 0,289 см³ аргону.

Задача 4. 50 см³ 0,2 н. розчину оцтової кислоти змішали з 5 г активованого вугілля. Після досягнення адсорбційної рівноваги на титрування 10 см³ розчину кислоти пішло 15 см³ 0,1 н. розчину NaOH. Визначте величину адсорбції кислоти 1г активованого вугілля.

Розв'язання. Визначимо величину адсорбції оцтової кислоти активованим вугіллям

$$\Gamma = \frac{(C_0 - C) \cdot V}{1000 \cdot m},$$

де C_0 і C – відповідно початкова концентрація і концентрація розчину після встановлення адсорбційної рівноваги, моль-екв/л; V – об'єм розчину, з якого відбувається адсорбція, мл; m – маса адсорбенту, г.

Концентрацію розчину оцтової кислоти після встановлення адсорбційної рівноваги розрахуємо за рівнянням

$$C_{\text{к-ти}} = \frac{C_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}}}{V_{\text{к-ти}}} = \frac{0,1 \cdot 15}{10} = 0,15 \text{ моль-екв/л}.$$

$$\text{Тоді} \quad \Gamma = \frac{(0,2 - 0,15) \cdot 50}{1000 \cdot 5} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ моль-екв/г}.$$

Таким чином, 1 г активованого вугілля адсорбує $5 \cdot 10^{-4}$ моль-екв оцтової кислоти.

Задача 5. При тисках 31 900, 130 500 і 290 000 Па величина адсорбції аргону коксовим вугіллям при 195 К становить 5,0; 15,4 та 24,0 мг/г. Визначте величину граничної адсорбції аргону та константу адсорбційної рівноваги в рівнянні Ленгмюра.

Розв'язання. Визначимо сталі величини рівняння Ленгмюра графічним методом

$$\frac{1}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_{\infty}} + \frac{1}{K\Gamma_{\infty}} \cdot \frac{1}{P},$$

що є рівнянням прямої в координатах $\frac{1}{\Gamma} = f\left(\frac{1}{P}\right)$.

Для побудови графіка $\frac{1}{\Gamma} = f\left(\frac{1}{P}\right)$ розрахуємо величини $\frac{1}{\Gamma}$ та $\frac{1}{P}$.

$1/\Gamma, \text{г/мг}$	0,2	0,06	0,04
$1/P \cdot 10^5, 1/\text{Па}$	3	0,7	0,3

За отриманими даними будуюмо графік $\frac{1}{\Gamma} = f\left(\frac{1}{P}\right)$.

Відрізок, який відсікає пряма на осі ординат $\frac{1}{\Gamma_{\infty}}$, дозволяє визначити величину

граничної адсорбції: $\frac{1}{\Gamma_{\infty}} = 0,012 \text{ г/мг}$, тоді $\Gamma_{\infty} = \frac{1}{0,012} = 83,8 \text{ мг/г}$.

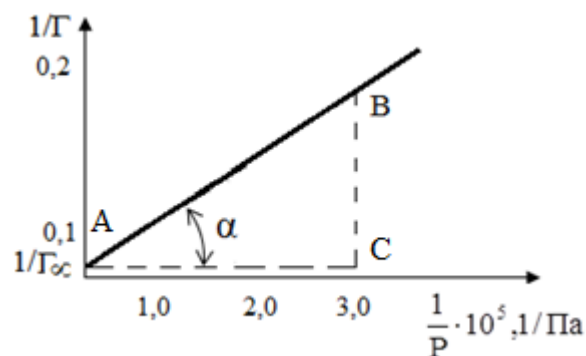


Рис. 2.11 – Ізотерма адсорбції

Кутовий коефіцієнт прямої $\frac{1}{\Gamma_{\infty}K} = \text{tg}\alpha$ дозволяє визначити константу

адсорбційної рівноваги. Розрахуємо тангенс кута нахилу прямої

$$\text{tg}\alpha = \frac{BC}{AC} = \frac{0,14}{2,3 \cdot 10^{-5}} = 6086.$$

Таким чином $\frac{1}{\Gamma_{\infty}K} = 6086$, звідки $K = \frac{1}{83,3 \cdot 6086} = 1,97 \cdot 10^{-6} \text{ Па}^{-1}$.

Практичне заняття № 3 (2 години)

Тема: «Визначення кількісних характеристик швидкості складних хімічних реакцій»

1. Презентація «Кількісні характеристики швидкості.pptx»

Задача 1. Начальные концентрации веществ А и В в реакции второго порядка $A + B = D + F$ составляют $C_{o,A} = C_{o,B} = 0,2$ кмоль/м³. За 10 мин прореагировало 30% вещества А. Рассчитайте начальную скорость реакции и скорость реакции через 10 мин после начала реакции.

Решение. Скорость реакции второго порядка в соответствии с законом действующих масс равна $V = k \cdot C_{o,A} \cdot C_{o,B}$.

Константу скорости реакции второго порядка для случая, когда начальные концентрации исходных веществ равны, вычислим по уравнению

$$k = \frac{1}{\tau} \cdot \left(\frac{1}{C} - \frac{1}{C_o} \right) = \frac{C_x}{\tau \cdot C_o \cdot (C_o - C_x)},$$

где C_o - начальная концентрация реагирующих веществ; C_x - количество вещества А, прореагировавшего за время τ (30% или 0,06 кмоль/м³).

Подставим в уравнение числовые значения и получим

$$k = \frac{0,06}{10 \cdot 0,2 \cdot (0,2 - 0,06)} = 0,214 \text{ м}^3 / \text{кмоль} \cdot \text{мин},$$

$$V_{\text{нач.}} = 0,214 \cdot 0,2^2 = 8,56 \cdot 10^{-3} \text{ кмоль} / \text{м}^3 \cdot \text{мин}.$$

Через 10 мин концентрация веществ стала равной $0,2 - 0,06 = 0,14$ кмоль/м³. Тогда $V_{10\text{мин.}} = 0,214 \cdot 0,14^2 = 4,19 \cdot 10^{-3}$ кмоль/м³ · мин.

Задача 2. Константа скорости реакции $A + B = D + F$ при 300 К равна 0,052 кмоль/м³ · с. Вычислите, сколько процентов вещества А прореагирует за 60 с, если начальные концентрации веществ А и В составляют 0,10 и 0,09 кмоль/м³ соответственно.

Решение. Для реакции второго порядка, когда концентрации исходных веществ не равны, кинетическое уравнение имеет вид

$$k = \frac{2,3}{\tau \cdot (C_{o,A} - C_{o,B})} \lg \frac{(C_{o,A} - C_x) \cdot C_{o,B}}{(C_{o,B} - C_x) \cdot C_{o,A}}.$$

Подставим в уравнение числовые значения

$$0,052 = \frac{2,3}{60 \cdot (0,1 - 0,09)} \lg \frac{(0,1 - C_x) \cdot 0,09}{(0,09 - C_x) \cdot 0,1}.$$

Решив это уравнение относительно C_x , получим $C_x = 0,02$ кмоль/м³.

Таким образом, за 1 минуту прореагировало $0,02 \text{ кмоль/м}^3$ или 20%.

Задача 3. Константа скорости реакции второго порядка при 320 К равна $1 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3 / \text{кмоль} \cdot \text{с}$. Вычислите начальную скорость реакции при 340 К, если температурный коэффициент скорости реакции равен 3, а начальные концентрации реагирующих веществ равны и составляют $0,1 \text{ кмоль/м}^3$.

Решение. Начальная скорость реакции второго порядка согласно закона действующих масс (5.5) равна $V = k \cdot C_0^2$.

Константу скорости реакции при 340 К (k_{340}) вычислим по правилу Вант – Гоффа (5.9)

$$\frac{k_{340}}{k_{320}} = \gamma^{\frac{340-320}{10}}; \quad \frac{k_{340}}{1 \cdot 10^{-4}} = 3^2 = 9; \quad k_{340} = 9 \cdot 10^{-4}.$$

Скорость реакции при 340 К

$$V_{340} = 9 \cdot 10^{-4} \cdot (0,1)^2 = 9 \cdot 10^{-6} \text{ кмоль/м}^3 \cdot \text{с}.$$

Задача 4. Во сколько раз увеличится скорость реакции при повышении температуры от 300 до 400 К, если энергия активации составляет 100 кДж/моль ?

Решение. При одинаковых концентрациях скорость реакции при повышении температуры возрастет во столько раз, во сколько увеличится константа скорости реакции. Согласно уравнения Аррениуса (5.11)

$$\lg \frac{k_{400}}{k_{300}} = \frac{100 \cdot 10^3}{2,303 \cdot 8,31} \cdot \frac{(400 - 300)}{400 \cdot 300} = 4,35;$$

$$\frac{k_{400}}{k_{300}} = 2,24 \cdot 10^4.$$

При повышении температуры от 300 до 400 К скорость реакции возрастет в $2,24 \cdot 10^4$ раз.

Практичне заняття № 4 (4 години)

Тема: «Методи розрахунку швидкості руху та його режиму»

Відомі два режими – ламінарний, коли рідина обтікає тіло плавно без завихрень, і турбулентний, коли навколо тіла виникають вихори.

Експериментально і розрахунками встановлено межі режимів руху і величини коефіцієнтів опору при русі сферичного тіла, які представлені в таблиці 1.

Таблиця 1 – Межі режимів руху і величини коефіцієнтів опору при русі сферичного тіла

Режим	Граничні значення	Коефіцієнт опору
Ламінарний	$10^{-4} < Re < 2$	$\xi = 24/Re$
Перехідний	$2 < Re < 500$	$\xi = 18,5/Re^{0,6}$
Турбулентний	$500 < Re < 2 \cdot 10^5$	$\xi = 0,44$

Рух тіла в рідині відбувається під дією сил діючих на тіло. На тіло занурене в рідину завжди діють дві сили: гравітаційна – F_g , спрямована вниз, і архімедова – F_a , спрямована вгору

$$F_g = \frac{\pi \cdot d^3}{6} g \cdot \rho_{\text{ТВ}},$$
$$F_a = \frac{\pi \cdot d^3}{6} g \cdot \rho_{\text{рід}},$$

де $\rho_{\text{рід}}$ – густина рідини, $\rho_{\text{ТВ}}$ – щільність твердого тіла.

Абсолютна сумарна сила, що діє на тіло буде

$$F_S = F_g - F_a = \frac{\pi \cdot d^3}{6} \cdot g \cdot (\rho_{\text{ТВ}} - \rho_{\text{рід}}), \quad (1)$$

Знак сили залежить від вектора напрямку координати, якщо $\rho_{\text{ТВ}} > \rho_{\text{рід}}$ – тіло рухається вниз (занурюється), якщо $\rho_{\text{ТВ}} < \rho_{\text{рід}}$ – тіло рухається вгору (спливає). Сталий режим характеризується співвідношенням

$$F_{\text{оп}} = F_g. \quad (2)$$

Швидкість переміщення тіла при різних режимах руху

А. Ламінарний режим.

$$W = \frac{d^2}{18} \cdot g \cdot \frac{|\rho_{\text{ТВ}} - \rho_{\text{рід}}|}{\eta} = \frac{2 \cdot r^2}{9} \cdot g \cdot \frac{|\rho_{\text{ТВ}} - \rho_{\text{рід}}|}{\eta}. \quad (3)$$

Цей вираз відомий як закон Стокса.

Б. Перехідний режим.

$$W = 0,78 \cdot \frac{d^{1,14} \cdot |\rho_{\text{ТВ}} - \rho_{\text{рід}}|^{0,715}}{\rho_{\text{рід}}^{0,285} \eta^{0,43}}. \quad (4)$$

В. Турбулентний режим

$$W = \sqrt{\frac{4 \cdot d \cdot |\rho_{\text{ТВ}} - \rho_{\text{рід}}| \cdot g}{3 \cdot 0,44 \cdot \rho_{\text{рід}}}}.$$

Прийняв $g = 9,81 \text{ м/с}^2$, спростуємо вираз

$$W = 5,45 \sqrt{\frac{d \cdot |\rho_{\text{ТВ}} - \rho_{\text{рід}}|}{\rho_{\text{рід}}}}. \quad (5)$$

Визначення режиму переміщення тіла

Так як швидкість переміщення визначається режимом руху, а режим руху залежить від швидкості, то виникає задача визначення цих двох параметрів.

Завдання знаходження режиму руху може бути вирішена винятком швидкості з виразу для діючих сил

$$\frac{\pi \cdot d^3}{6} \cdot g \cdot |\rho_{\text{ТВ}} - \rho_{\text{рід}}| = \frac{\xi \cdot \pi \cdot d^2}{4} \cdot \frac{\rho_{\text{рід}} \cdot W^2}{2},$$

з якого слідує

$$W^2 = \frac{4}{3} \frac{g \cdot |\rho_{\text{ТВ}} - \rho_{\text{рід}}| \cdot d}{\xi \cdot \rho_{\text{рід}}}. \quad (6)$$

Виразимо з числа Рейнольдса швидкість і підставивши у вираз (6), отримаємо

$$\frac{Re^2 \cdot v^2}{d^2} = \frac{4}{3} \frac{g \cdot |\rho_{\text{ТВ}} - \rho_{\text{рід}}| \cdot d}{\xi \cdot \rho_{\text{рід}}}$$

або

$$Re^2 \cdot \xi = \frac{4}{3} \frac{g \cdot |\rho_{\text{ТВ}} - \rho_{\text{рід}}| \cdot d^3}{v^2 \cdot \rho_{\text{рід}}}. \quad (7)$$

Вхідний в (7) вираз

$$\frac{d^3 \cdot g \cdot |\rho_{\text{ТВ}} - \rho_{\text{рід}}|}{v^2 \cdot \rho_{\text{рід}}} = Ar \quad (8)$$

є числом Архімеда.

Таким чином, замість (7) можна записати

$$Re^2 \cdot \xi = \frac{4}{3} Ar.$$

Для ламінарного режиму руху $Re \leq 2$, а $\xi = 24/Re$, тоді отримаємо

$$Ar \leq 36.$$

Відповідно для перехідного режиму число Архімеда

$$36 < Ar < 83000$$

та для турбулентного

$$Ar \geq 83000.$$

Таким чином, визначення режиму спливання зводиться до розрахунку числа Архімеда та зіставлення його з граничними значеннями.

Після цього вибирається вираз для швидкості руху, і проводиться його розрахунок.

Розрахунок

Для заданих фізико-хімічних характеристик системи метал-шлак та різних значень діаметру диспергованої фази визначимо режим руху тіла.

Для $d = 0,5 \cdot 10^{-4}$ м розрахуємо число Архімеда за (8), для цього спочатку розрахуємо кінематичну в'язкість середовища

$\nu_{\text{сер}} = \frac{\eta_{\text{сер}}}{\rho_{\text{сер}}}$, де $\eta_{\text{сер}}$ – динамічна в'язкість середовища, $\rho_{\text{сер}}$ – щільність середовища;

$$\nu_{\text{сер}} = \frac{\eta_{\text{сер}}}{\rho_{\text{сер}}} = \frac{0,005}{7000} = 7,14 \cdot 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с};$$

$$Ar = \frac{d^3 \cdot g \cdot |\rho_{\text{ТВ}} - \rho_{\text{рід}}|}{\nu^2 \cdot \rho_{\text{рід}}} = \frac{(0,5 \cdot 10^{-4})^3 \cdot 9,81 \cdot |3000 - 7000|}{(7,143 \cdot 10^{-7})^2 \cdot 7000} = 1,374.$$

Число Архімеда менше 36, тому режим ламінарний. Для ламінарного режиму вираз для розрахунку швидкості (3)

$$W = \frac{d^2}{18} g \cdot \frac{|\rho_{\text{ТВ}} - \rho_{\text{рід}}|}{\eta} = \frac{(0,5 \cdot 10^{-4})^2}{18} \cdot 9,81 \cdot \frac{|3000 - 7000|}{0,005} = 0,0011 \text{ м/с}.$$

За виразом (1.3) знаходимо число Re

$$Re = \frac{W \cdot d}{\nu} = \frac{0,0011 \cdot 0,5 \cdot 10^{-4}}{7,14 \cdot 10^{-7}} = 0,0763.$$

Для $d = 0,5 \cdot 10^{-2}$ м розрахуємо число Архімеда за (8)

$$Ar = \frac{d^3 \cdot g \cdot |\rho_{\text{ТВ}} - \rho_{\text{рід}}|}{\nu^2 \cdot \rho_{\text{рід}}} = \frac{(0,5 \cdot 10^{-2})^3 \cdot 9,81 \cdot |3000 - 7000|}{(7,143 \cdot 10^{-7})^2 \cdot 7000} = 1,374 \cdot 10^6.$$

Число Архімеда більш 83000, тому режим турбулентний. Для турбулентного режиму вираз для розрахунку швидкості (5)

$$W = 5,45 \sqrt{\frac{d \cdot |\rho_{\text{ТВ}} - \rho_{\text{рід}}|}{\rho_{\text{рід}}}} = 5,45 \sqrt{\frac{0,5 \cdot 10^{-2} \cdot |3000 - 7000|}{7000}} = 0,291 \text{ м/с}.$$

За виразом (1.3) знаходимо число Re

$$Re = \frac{W \cdot d}{\nu} = \frac{0,291 \cdot 0,5 \cdot 10^{-2}}{7,14 \cdot 10^{-7}} = 2039,2.$$

Практичне заняття № 5 (4 години)

Тема: «Тепло- та масообмін між краплиною та навколишнім середовищем»

Теплообмін у краплинах

При знаходженні краплини в рідких середовищах відбуваються процеси теплообміну і масообміну з навколишнім середовищем.

У процесах теплопередачі розрізняють внутрішній і зовнішній теплообмін. Зовнішній теплообмін полягає в передачі теплоти від середовища до поверхні тіла, а внутрішній – від поверхні тіла в його обсяг. Способом передачі теплоти від середовища до рухомого в ній тілу є конвекція, що викликається переміщенням тіла. Внутрішній теплообмін в рідких краплинах може здійснюватися тільки теплопровідністю або спільно теплопровідністю і конвекцією. При малих розмірах частинок конвективний перенос в їх обсязі розвинений слабо і тому можна вважати, що передача теплоти в об'ємах частинок (краплин) здійснюється тільки теплопровідністю.

Внутрішній теплообмін

Загальна схема теплообміну краплі з навколишнім середовищем (для випадку нагрівання) приведена на рис. 1.

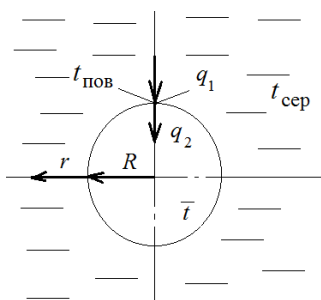


Рис. 1 – Схема теплообміну краплини з навколишнім середовищем при нагріванні

На поверхню тіла спрямований тепловий потік

$$q_1 = \alpha \cdot (t_{\text{сеп}} - t_{\text{пов}}),$$

де α – коефіцієнт теплопередачі (тепловіддачі), $t_{\text{сеп}}$ – температура середовища, $t_{\text{пов}}$ – температура поверхні тіла.

У середині тіла існує тепловий потік від поверхні в об'єм

$$q_2 = -\lambda \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{r=R}, \quad (1)$$

де λ – теплопровідність тіла, $\frac{\partial T}{\partial r}$ – градієнт температур на поверхні, r – координата, R – радіус тіла. Так як поверхня не має товщини, і теплота в ній не накопичується, то теплові потоки q_1 та q_2 дорівнюють між собою

$$\alpha \cdot (t_{\text{сеп}} - t_{\text{пов}}) = -\lambda \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{r=R}. \quad (2)$$

Поширення температур в обсязі тіла при центральній симетрії описується рівнянням Фур'є для сферичного тіла

$$\frac{\partial T}{\partial \tau} = a_T \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right),$$

де τ – час, $a_T = \frac{\lambda_T}{C_T \rho_T}$ – температуропровідність тіла, λ_T – теплопровідність тіла, C_T – його теплоємність; ρ_T – його щільність. Приведення рівняння (1) до безрозмірного вигляду дає критерій - *теплове число Біо*

$$Bi = \frac{\alpha \cdot R}{\lambda_T},$$

яке є відношенням зовнішнього теплообміну до внутрішнього.

Приведення до безрозмірного вигляду рівняння (2) дає *теплове число Фур'є*

$$Fo = \frac{a \cdot \tau}{R^2}, \quad (3)$$

яке представляє безрозмірний час процесу.

Так як умови теплообміну приведені до безрозмірного вигляду, то і температура також повинна бути безрозмірною

$$\theta = \frac{T - t_{min}}{t_{max} - t_{min}}.$$

Для дрібних частинок розподіл температур в обсязі тіла не має істотного значення і краще користуватися середньою температурою тіла – \bar{t} , при цьому вираз для безрозмірної середньої температури буде $\bar{\theta} = \frac{\bar{t} - t_{min}}{t_{max} - t_{min}}$,

$$\text{звідки } \bar{t} = (t_{max} - t_{min}) \cdot \bar{\theta} + t_{min}.$$

Температури t_{max} та t_{min} – це найбільша та найменша температури, що мають місце при нагріванні (охолодженні) даного тіла. Таким чином, температура, що шукається, завжди знаходиться між ними, тобто безрозмірна температура $\bar{\theta}$ буде змінюватися від 0 до 1.

Зовнішній теплообмін

Зовнішній теплообмін визначається числом *Нуссельта*

$$Nu = \frac{\alpha \cdot R}{\lambda_{сер}},$$

де $\lambda_{сер}$ – теплопровідність середовища.

Число Nu визначає співвідношення зовнішнього теплообміну середовища до теплопровідності середовища. Інтенсивність зовнішнього теплообміну визначається режимом і швидкістю руху частинок, тобто числом *Рейнольдса*, та співвідношенням швидкості передачі імпульсу до швидкості передачі теплоти, тобто числом *Прандтля*

$$Pr = \frac{v_{сер}}{a_{сер}},$$

де $v_{сер}$ – кінематична в'язкість середовища, $a_{сер} = \frac{\lambda_{сер}}{C_{сер} \rho_{сер}}$ – температуропровідність середовища.

Число Нуссельта може бути розраховано з виразів:

при значеннях $Re \leq 300$

$$Nu = 2 \cdot (1 + 0,3 \cdot Re^{0,5} \cdot Pr^{1/3}),$$

при значеннях $Re > 300$

$$Nu = 0,37 \cdot Re^{0,6} \cdot Pr^{0,3}.$$

Коефіцієнт тепловіддачі визначається за величиною числа Nu

$$\alpha = \frac{Nu \cdot \lambda_{\text{сер}}}{R}.$$

За величиною α визначається число Bi .

Рішення задачі теплообміну краплини з середовищем

Рішення задачі теплообміну краплини з середовищем зручніше проводити в наступному порядку:

1. Встановлення теплофізичних властивостей середовища та тіла ($\rho_t, \rho_{\text{сер}}, \lambda_t, \lambda_{\text{сер}}, C_t, C_{\text{сер}}, v_{\text{сер}}$);
2. Розрахунок температуропровідності $a_{\text{сер}}, a_t$ та числа Прандтля Pr ;
3. Визначення режиму руху за числом Архімеда і швидкості руху тіла;
4. Розрахунок числа Рейнольдса – Re ;
5. Розрахунок числа Нуссельта – Nu , визначення коефіцієнта тепловіддачі – α ;
6. Розрахунок числа Bi ;
7. Залежно від поставлених вимог може бути два випадки рішення задачі теплообміну:

А. Пряма задача: задано час, за яким необхідно знайти середню температуру тіла. В цьому випадку розраховується теплове число Fo та за графіком рис. 2 з урахуванням числа Bi знаходиться середня безрозмірна температура в тілі $\bar{\theta}$ і її середня температура \bar{t} .

Б. Зворотна задача: задана середня температура тіла \bar{t} і потрібно визначити час її досягнення. Рішення завдання зводиться до знаходження за графіком рис. 2 числа Fo за заданими $\bar{\theta}$ та Bi .

Приклад розрахунку

Для заданих фізико-хімічних характеристик системи метал-шлак та різних значень діаметру диспергованої фази визначимо середню температуру тіла \bar{t} .

Для $d = 0,5 \cdot 10^{-4}$ м та даних, що розраховані вище, зокрема $Re = 0,0763$, $v_{\text{сер}} = 7,14 \cdot 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}$; $W = 0,0011$ м/с, розрахуємо температуропровідність тіла та середовища, а також число *Прандтля*

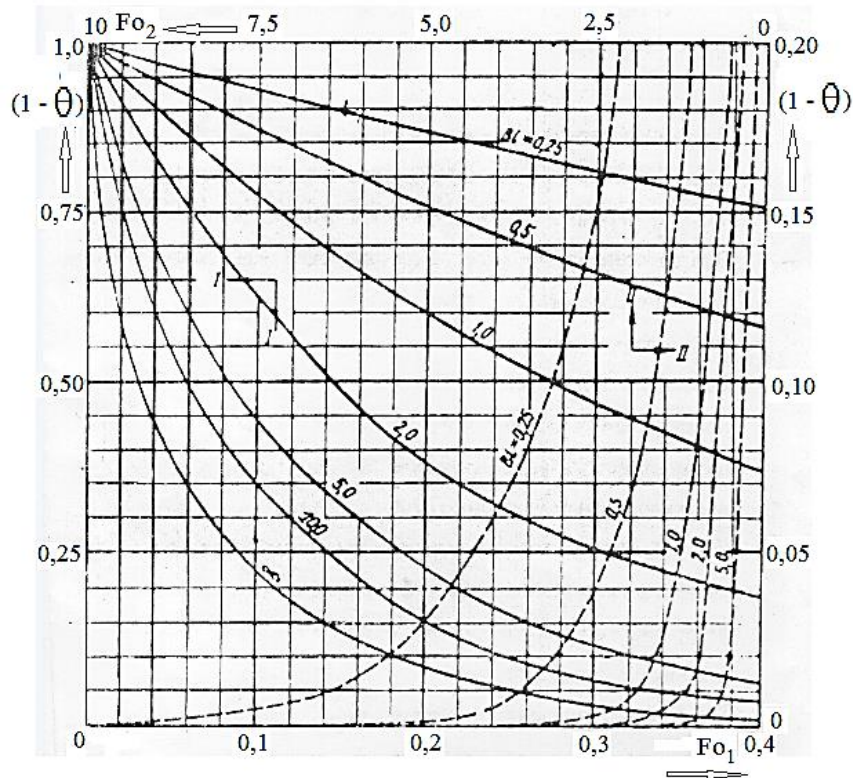


Рисунок 2 – Залежність $(1 - \bar{\theta}) = f(Fo, Bi)$

$$a_T = \frac{\lambda_T}{C_T \rho_T} = \frac{2,5}{1200 \cdot 3000} = 6,94 \cdot 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с};$$

$$a_{\text{сер}} = \frac{\lambda_{\text{сер}}}{C_{\text{сер}} \rho_{\text{сер}}} = \frac{21}{820 \cdot 7000} = 3,65 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с};$$

$$Pr = \frac{\nu_{\text{сер}}}{a_{\text{сер}}} = \frac{7,14 \cdot 10^{-7}}{3,65 \cdot 10^{-6}} = 0,195.$$

Так як для даного діаметра число $Re = 0,0763$, число *Нуссельта* розраховуємо за рівнянням

$$Nu = 2 \cdot (1 + 0,3 \cdot Re^{0,5} \cdot Pr^{1/3}) = 2 \cdot (1 + 0,3 \cdot 0,0763^{0,5} \cdot 0,195^{1/3}) = 2,1.$$

Коефіцієнт тепловіддачі визначається за величиною числа *Nu*

$$\alpha = \frac{Nu \cdot \lambda_{\text{сер}}}{R} = \frac{2,1 \cdot 21 \cdot 2}{0,5 \cdot 10^{-4}} = 1760807 \text{ Вт/м} \cdot \text{К}.$$

За величиною α визначається число *Біо*

$$Bi = \frac{\alpha \cdot R}{\lambda_T} = \frac{1760807 \cdot 0,5 \cdot 10^{-4}}{2 \cdot 2,5} = 17,608.$$

За величиною числа *Біо* можна визначити умови лімітування нагрівання (або охолодження). При $0,3 < Bi < 100$ має місце випадок змішаного теплообміну.

Число Фур'є знайдемо за рівнянням $Fo = \frac{a \cdot \tau}{R^2}$, при чому $\tau = \frac{L}{W}$, де L – товщина шару металу або шлаку (в нашому розрахунку товщина шару металу, який дорівнює 0,2 м)

$$\tau = \frac{L}{W} = \frac{0,2}{0,0011} = 183,5 \text{ с};$$

$$Fo = \frac{a \cdot \tau}{R^2} = \frac{6,94 \cdot 10^{-7} \cdot 183,5}{(0,5 \cdot 10^{-4} / 2)^2} = 2,04 \cdot 10^5, \text{ тобто } Fo \rightarrow \infty.$$

За графіком рис. 2 при $Bi = 17,608$ знаходимо, що $(1 - \bar{\theta})$ дорівнює 0, тобто $\bar{\theta} = 1$.

Тоді середня температура тіла дорівнює

$$\bar{t} = (t_{max} - t_{min}) \cdot \bar{\theta} + t_{min} = (2000 - 1800) \cdot 1 + 1800 = 2000 \text{ К}.$$

Таким чином, можна зробити висновок, що краплина шлаку діаметром $0,5 \cdot 10^{-4}$ м буде спливати в товщині шару металу зі швидкістю 0,0011 м/с 183,5 с, при чому його середня температура буде дорівнювати температурі середовища, тобто 2000 К.

За тим же алгоритмом проведемо розрахунок для $d = 0,5 \cdot 10^{-2}$ м, $v_{сер} = 7,14 \cdot 10^{-7}$ м²/с; $W = 0,291$ м/с, $Re = 2039,2$:

- Так як для даного діаметра число $Re = 2039,2$, число Нуссельта розраховуємо за рівнянням

$$Nu = 0,37 \cdot Re^{0,6} \cdot Pr^{0,3} = 0,37 \cdot 2039,2^{0,6} \cdot 195^{0,3} = 21,93;$$

$$- \alpha = \frac{Nu \cdot \lambda_{сер}}{R} = \frac{21,93 \cdot 21 \cdot 2}{0,5 \cdot 10^{-2}} = 184215,7 \text{ Вт/м} \cdot \text{К};$$

$$- Bi = \frac{\alpha \cdot R}{\lambda_{т}} = \frac{184215,7 \cdot 0,5 \cdot 10^{-2}}{2 \cdot 2,5} = 182,2, \text{ тобто } Bi \rightarrow \infty.$$

При $Bi > 100$ має місто лімітування внутрішнього теплообміну та температура поверхні миттєво досягає температури середовища.

$$- \tau = \frac{L}{W} = \frac{0,2}{0,291} = 0,686 \text{ с};$$

$$- Fo = \frac{a \cdot \tau}{R^2} = \frac{6,94 \cdot 10^{-7} \cdot 0,686}{(0,5 \cdot 10^{-2} / 2)^2} = 0,076.$$

За графіком рис. 2 при $Bi \rightarrow \infty$ знаходимо, що $(1 - \bar{\theta})$ дорівнює 0,275, тобто $\bar{\theta} = 0,725$.

Тоді середня температура тіла дорівнює

$$\bar{t} = (t_{max} - t_{min}) \cdot \bar{\theta} + t_{min} = (2000 - 1800) \cdot 0,725 + 1800 = 1945 \text{ К}.$$

Таким чином, можна зробити висновок, що краплина шлаку діаметром $0,5 \cdot 10^{-2}$ м буде спливати в товщині шару металу зі швидкістю 0,291 м/с 0,686 с, при чому його середня температура досягне до 1945 К, тобто краплина шлаку не встигає нагрітися до температури середовища.

Масообмін в краплинах

При знаходженні краплин в рідких розплавах, відмінних за характером і хімічним складом від речовини краплин (краплини металу в шлаку, краплини

шлаку в метали), відбувається процес обміну речовинами між ними. Процеси масообміну і теплообміну, як буде показано нижче, мають аналогічну природу і описуються аналогічними диференціальними рівняннями. Така аналогія полегшує вирішення цілого ряду завдань, дозволяючи використовувати рішення задач теплообміну для вирішення завдань масообміну.

Масообмін між фазами складається з зовнішнього і внутрішнього масообміну. Способами передачі речовини при зовнішньому масообміні є конвекція, викликана рухом тіла в розплаві, і молекулярна дифузія. Внутрішній масообмін здійснюється молекулярної дифузією і при досить великих обсягах тіла і конвекцією. Для краплин, реально існуючих в металургійних процесах, конвекційним перенесенням в них можна знехтувати.

Внутрішній масообмін

При описі внутрішнього масообміну використана аналогія диференціальних рівнянь тепло- і масообміну. Загальна схема такого процесу аналогічна той, що зображена на рис. 1., тільки рушійним потенціалом є різниця концентрацій, а перенесення здійснюється дифузією.

На поверхню тіла направлений потік речовини

$$j_1 = \beta \cdot (C_{\text{сер}} - C_{\text{пов}}),$$

Від поверхні вглиб тіла виникає потік речовини в об'єм

$$j_2 = -D_T \frac{\partial C}{\partial r} \Big|_{r=R}, \quad (4)$$

де β – коефіцієнт масовіддачі, $C_{\text{сер}}$ – концентрація речовини в середовищі, $C_{\text{пов}}$ – концентрація речовини на поверхні тіла, D_T – коефіцієнт дифузії речовини в тілі, $\frac{\partial C}{\partial r}$ – градієнт концентрації на поверхні тіла ($r = R$). На поверхні тіла обидва потоки дорівнюють друг другу

$$\beta \cdot (C_{\text{сер}} - C_{\text{пов}}) = -D_T \frac{\partial C}{\partial r}. \quad (5)$$

Приведення рівняння (4) до безрозмірного вигляду дає критерій - *дифузійне число Біо*

$$Bi_d = \frac{\beta \cdot R}{D_T},$$

яке характеризує відношення зовнішнього масообміну до внутрішнього.

Розподіл речовини в тілі за рахунок молекулярної дифузії описується рівнянням *Фіка*

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} = D_T \left(\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right),$$

яке аналогічне рівнянню Фур'є та при приведенню к безрозмірному виду дає *дифузійне число Фур'є*

$$Fo_d = \frac{D \cdot \tau}{R^2}.$$

Також, як для теплообміну між краплинами та розплавом, зважаючи на малий розмір краплин, зручніше користуватися середньою концентрацією речовини в краплині, безрозмірний вираз, для якої буде

$$\bar{\theta}_d = \frac{\bar{c} - c_{min}}{c_{max} - c_{min}},$$

$$\text{звідки } \bar{c} = (c_{max} - c_{min}) \cdot \bar{\theta}_d + c_{min}.$$

Загальна функціональна залежність має вигляд $\bar{\theta}_d = f(Fo_d, Bi_d)$.

Зовнішній масообмін

Зовнішній масообмін визначається числом *Шервуда*

$$Sh = \frac{\beta \cdot R}{D_{сер}},$$

де $D_{сер}$ – коефіцієнт дифузії середовища. Число *Шервуда* є дифузійним аналогом числа *Нуссельта*.

Інтенсивність зовнішнього масообміну зв'язана з режимом і швидкістю руху тіла та співвідношенням швидкості передачі імпульсу до швидкості передачі речовини, останнє визначається числом *Шмідта*

$$Sc = \frac{v_{сер}}{D_{сер}}.$$

Число *Шмідта* є аналог числа *Прандтля* та представляє міру відношення передачі імпульсу до передачі речовини конвекцією. Число *Шервуда* може бути розраховано за виразами:

при значеннях $Re \leq 200$

$$Sh = 2 \cdot (1 + 0,3 \cdot Re^{0,5} \cdot Sc^{1/3}),$$

При значеннях $Re > 200$

$$Sh = 0,43 \cdot Re^{0,56} \cdot Sc^{1/3}.$$

За величиною Sc може бути розрахований коефіцієнт масовіддачі

$$\beta = \frac{Sh \cdot D_{сер}}{R},$$

за яким розраховується дифузійне число *Біо*.

Якщо при теплообміні процес приходить до рівноваги при рівності температур у всіх частинах системи, то при масообміні гетерогенний процес закінчується при встановленні фазової рівноваги.

Наприклад, для реакції $(FeO) = [Fe] + [O]$, яку можна розглядати як перенесення кисню зі шлаку в метал, процес закінчиться при встановленні рівноваги, що можна уявити через константу розподілу кисню між металом і шлаком

$$L_O = \frac{a_{[O]}}{a_{(FeO)}},$$

де $a_{[O]}$ – активність кисню в металі, $a_{(FeO)}$ – активність оксиду заліза (II) у шлаці.

Якщо здійснюється перенесення кисню зі шлаку в метал, то він закінчується при досягненні активності кисню в металі, який рівноважний зі шлаком

$$C_{\text{рівн}} = a_{[O]} = L_O \cdot a_{(FeO)}.$$

У разі перенесення кисню з металу в шлак (дифузійне розкислення), то процес закінчиться при досягненні активності в шлаку, який рівноважний з металом

$$C_{\text{рівн}} = a_{(FeO)} = a_{[O]}/L_O.$$

При визначенні $\bar{\theta}_d$ слід попередньо визначити в яку сторону (з якої фази в яку) здійснюється перенос речовини.

Рішення задачі масообміну краплини з середовищем

Рішення задачі масообміну здійснюється аналогічно рішенням задачі теплообміну та зручно проводити в наступному порядку:

1. Встановлення властивостей речовин ($\rho_t, \rho_{\text{сер}}, D_t, D_{\text{сер}}, \nu_{\text{сер}}$);
2. Визначення режиму руху за числом Архімеда, швидкості руху тіла та числа Рейнольдса – Re ;
3. Розрахунок числа Шмідта – Sc , числа Шервуда – Sh ;
4. Визначення дифузійного числа Bi_d ;
5. Рішення задачі масообміну:

А. Пряма задача: задано час, за яким необхідно знайти середню концентрацію речовини в тілі. В цьому випадку розраховується дифузійне число Fo_d та за графіком рис. 2 з урахуванням числа Bi_d знаходиться середня безрозмірна концентрація речовини в тілі $\bar{\theta}_d$ і її середня концентрація \bar{C} .

Б. Зворотна задача: задана середня концентрація речовини в тілі \bar{C} і потрібно визначити час її досягнення. Рішення завдання зводиться до знаходження за графіком рис. 2 числа Fo_d за заданими $\bar{\theta}_d$ та Bi_d .

Приклад розрахунку

Для заданих фізико-хімічних характеристик системи метал-шлак та різних значень діаметру диспергованої фази визначимо середню концентрацію речовини в тілі \bar{C} .

Для $d = 0,5 \cdot 10^{-4}$ м та даних, що розраховані вище, зокрема $Re = 0,0763$, $\nu_{\text{сер}} = 7,14 \cdot 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}$; $W = 0,0011 \text{ м/с}$, $\tau = 183,5 \text{ с}$ визначаємо коефіцієнти

дифузії речовини в тілі та у середовищі, а також число *Шмідта*:

так як у розрахунку тіло – краплина шлаку (FeO), середовище – металічний розплав, тому $D_T = D_{FeO} = 1,1 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$;

$$D_{\text{сер}} = D_{[O]} = 33,4 \cdot 10^{-8} \cdot \exp\left(\frac{-50000}{R \cdot T_{\text{сер}}}\right) = 33,4 \cdot 10^{-8} \cdot \exp\left(\frac{-50000}{8,31 \cdot 2000}\right) = 1,65 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2/\text{с};$$

$$Sc = \frac{v_{\text{сер}}}{D_{\text{сер}}} = \frac{7,14 \cdot 10^{-7}}{1,65 \cdot 10^{-8}} = 43,32.$$

Так як для даного діаметра число $Re = 0,0763$, число *Шервуда* розраховуємо за рівнянням

$$Sh = 2 \cdot (1 + 0,3 \cdot Re^{0,5} \cdot Sc^{\frac{1}{3}}) = 2 \cdot (1 + 0,3 \cdot 0,0763^{0,5} \cdot 43,32^{\frac{1}{3}}) = 2,582.$$

Коефіцієнт масовіддачі визначається за величиною числа *Sh*

$$\beta = \frac{Sh \cdot D_{\text{сер}}}{R} = \frac{2,582 \cdot 1,65 \cdot 10^{-8} \cdot 2}{0,5 \cdot 10^{-4}} = 1,7 \cdot 10^{-3} \text{ м/с}.$$

За величиною β визначається дифузійне число *Bio*

$$Bi_D = \frac{\beta \cdot R}{D_T} = \frac{1,7 \cdot 10^{-3} \cdot 0,5 \cdot 10^{-4}}{2 \cdot 1,1 \cdot 10^{-10}} = 387,06, \text{ тобто } Bi_D \rightarrow \infty.$$

За величиною числа *Bio* можна визначити умови лімітування нагріву (або охолодження). При значенні $Bi_D = \infty$ (практично $Bi_D > 100$) лімітує внутрішній масообмін.

Дифузійне число *Фур'є*

$$Fo_D = \frac{D_T \cdot \tau}{R^2} = \frac{1,1 \cdot 10^{-10} \cdot 183,5}{(0,5 \cdot 10^{-4} / 2)^2} = 32,29.$$

За графіком рис. 2 при $Bi = \infty$ знаходимо, що $(1 - \bar{\theta})$ дорівнює 0, тобто $\bar{\theta} = 1$.

Для визначення середньої концентрації речовини визначимо в яку сторону (з якої фази в яку) здійснюється перенос речовини. Так як у розрахунку тіло – краплина шлаку (FeO), середовище – металічний розплав, тому $C_0 = a_{(FeO)} = (\%FeO) \cdot f_{FeO}$, де C_0 – початкова концентрація кисню в краплині, $(\%FeO)$ – концентрація FeO в шлаку, f_{FeO} – коефіцієнт активності FeO, тобто

$$C_0 = a_{(FeO)} = (\%FeO) \cdot f_{Fe} = 0,22 \cdot 2,2 = 0,484.$$

Рівноважна концентрація визначається $C_{\text{рівн}} = a_{(FeO)} = a_{[O]} / L_O$.

$$\text{Визначимо } L_O \text{ за рівнянням } \lg L_O = \lg \frac{[O]}{a_{FeO}} = -\frac{6320}{T_{\text{сер}}} + 0,734 = -\frac{6320}{2000} + 0,734 = -2,426; L_O = 0,00375.$$

$$\text{Звідки } C_{\text{рівн}} = a_{(FeO)} = [O] / L_O = 0,03 / 0,00375 = 8.$$

Так як $C_{\text{рівн}} > C_0$, тоді перенос кисню здійснюється з середовища до шлакової краплини.

Тоді середня концентрація речовини в тілі дорівнює

$$\bar{C} = (C_{\text{max}} - C_{\text{min}}) \cdot \bar{\theta} + C_{\text{min}} = (8 - 0,484) \cdot 1 + 0,484 = 8.$$

Таким чином, можна зробити висновок, що краплина шлаку діаметром $0,5 \cdot 10^{-4}$ м буде спливати в товщині шару металу зі швидкістю 0,0011 м/с 183,5 с, при чому його середня концентрація досягне рівноважній концентрації кисню та буде дорівнювати 8.

За тим же алгоритмом проведемо розрахунок для $d = 0,5 \cdot 10^{-2}$ м, $v_{\text{сер}} = 7,14 \cdot 10^{-7}$ м²/с; $W = 0,291$ м/с, $Re = 2039,2$, $\tau = 0,686$ с:

- Так як для даного діаметра число $Re = 2039,2$, число Шервуда розраховуємо за рівнянням

$$Sh = 0,43 \cdot Re^{0,56} \cdot Sc^{\frac{1}{3}} = 0,43 \cdot 2039,2^{0,56} \cdot 43,32^{\frac{1}{3}} = 107,726;$$

$$- \beta = \frac{Sh \cdot D_{\text{сер}}}{R} = \frac{107,726 \cdot 1,65 \cdot 10^{-8} \cdot 2}{0,5 \cdot 10^{-4}} = 0,711 \cdot 10^{-3} \text{ м/с};$$

$$- Bi_{\text{д}} = \frac{\beta \cdot R}{D_{\text{т}}} = \frac{0,711 \cdot 10^{-3} \cdot 0,5 \cdot 10^{-4}}{2 \cdot 1,1 \cdot 10^{-10}} = 16148,57, \text{ тобто } Bi_{\text{д}} \rightarrow \infty.$$

При $Bi > 100$ має місце лімітування внутрішнього масообміну та концентрація на поверхні миттєво досягає концентрації середовища.

$$Fo_{\text{д}} = \frac{D_{\text{т}} \cdot \tau}{R^2} = \frac{1,1 \cdot 10^{-10} \cdot 0,686}{(0,5 \cdot 10^{-4} / 2)^2} = 1,21 \cdot 10^{-5} \rightarrow 0.$$

За графіком рис. 2 при $Bi \rightarrow \infty$ знаходимо, що $(1 - \bar{\theta})$ дорівнює 1, тобто $\bar{\theta} = 0$.

Тоді середня концентрація в тілі дорівнює

$$\bar{C} = (C_{\text{max}} - C_{\text{min}}) \cdot \bar{\theta}_{\text{д}} + C_{\text{min}} = (8 - 0,484) \cdot 0 + 0,484 = 0,484.$$

Таким чином, можна зробити висновок, що краплина шлаку діаметром $0,5 \cdot 10^{-2}$ м буде спливати в товщині шару металу зі швидкістю 0,291 м/с 0,686 с, при чому його середня концентрація кисню буде дорівнювати 0,484, тобто концентрація кисню в краплині шлаку не встигає досягнути рівноважної концентрації кисню.